

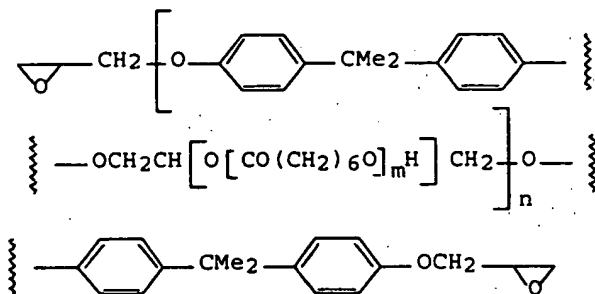
ACCESSION NUMBER: 1990:200204 HCAPLUS

DOCUMENT NUMBER: 112:200204

TITLE: Epoxy resin compositions for potting semiconductors  
 INVENTOR(S): Nishii, Kota; Matsura, Azuma; Takigawa, Yukio; Nakada, Yoshihiro; Saruwatari, Norio  
 PATENT ASSIGNEE(S): Fujitsu Ltd., Japan  
 SOURCE: Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 6 pp.  
 CODEN: JKXXAF  
 DOCUMENT TYPE: Patent  
 LANGUAGE: Japanese  
 INT. PATENT CLASSIF.:  
     MAIN: C08G059-14  
     SECONDARY: C08G059-14; C08L063-02; C09K003-10; H01L023-30  
 CLASSIFICATION: 38-3 (Plastics Fabrication and Uses)  
     Section cross-reference(s): 76  
 FAMILY ACC. NUM. COUNT: 1  
 PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
JP 01263112	A2	19891019	JP 1988-93815	19880415
PRIORITY APPLN. INFO.:			JP 1988-93815	19880415

GRAPHIC IMAGE:



I

## ABSTRACT:

The title compns. with lowered stress comprise novolak epoxy resins, curing agents, curing accelerators, coupling agents, inorg. fillers, and plasticizers contg. 30-100 parts (based on 100 parts epoxy base resin) caprolactone-modified epoxy resin I ( $m = 1-6$ ,  $n = 0-9$ ). Thus, Placcel G 401 (caprolactone-modified epoxy resin) (II) 40, Epiclon H 665 (cresol novolak epoxy resin) 100, TD 2131 (phenol novolak) 55, PP 360 (Ph3P) 1.5, S 510 (3-glycidoxypropyltrimethoxysilan e) 4.5, Hoechst Wax E (mold release) 2, brominated epoxy resin 10, Sb2O3 5, carbon black 1.5 parts, and 720% VL 002 (fused silica) were kneaded, made into tablets, then transfer molded, and then post cured at 175° for 8 h to give cracking-resistant test pieces, which showed flexural modulus 1380 kg/mm<sup>2</sup>, water absorptivity 0.8%, shrinking stress 3.6 kg/mm<sup>2</sup>, vs. 1420 kg/mm<sup>2</sup>, 1.0%, 3.7 kg/mm<sup>2</sup>, resp., for a similar compn. without II.

## ⑫ 公開特許公報(A)

平1-263112

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

C 08 G 59/14

識別記号

NHF

NGZ

NHB

庁内整理番号

A-8416-4J

C-8416-4J

B-8416-4J※

④ 公開 平成1年(1989)10月19日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑬ 発明の名称 半導体封止用エポキシ樹脂組成物

⑪ 特 願 昭63-93815

⑫ 出 願 昭63(1988)4月15日

⑬ 発 明 者 西 井 耕 太 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内

⑬ 発 明 者 松 浦 東 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内

⑬ 発 明 者 瀧 川 幸 雄 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内

⑬ 発 明 者 中 田 義 弘 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内

⑭ 出 願 人 富士通株式会社 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

⑮ 代 理 人 弁理士 井 桁 貞一  
最終頁に続く

## 明 細 書

但し、 $m = 1 \sim 6$ 、 $n = 0 \sim 9$ 

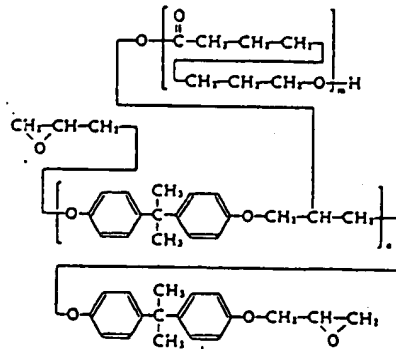
## 1. 発明の名称

半導体封止用エポキシ樹脂組成物

## 2. 特許請求の範囲

ノボラック形エポキシ樹脂を基材樹脂とし、これに可撓性付与剤、硬化剤、硬化促進剤、カップリング剤および無機質充填剤を必須成分として構成するエポキシ樹脂組成物において、

可撓性付与剤として下記の構造式で示されるカプロラクトン変成エポキシ樹脂を基材樹脂100重量部に対して30～100重量部含んで構成されることを特徴とする半導体封止用エポキシ樹脂組成物。



## 3. 発明の詳細な説明

## (概要)

半導体封止用エポキシ樹脂組成物に関し、樹脂と半導体チップとの熱膨張係数の差が原因で生ずる応力を低く抑えることのできる封止用樹脂の開発を目的とし、

ノボラック形エポキシ樹脂を基材樹脂とし、これに可撓性付与剤、硬化剤、硬化促進剤、カップリング剤および無機質充填剤を必須成分として構成するエポキシ樹脂組成物において、可撓性付与剤としてカプロラクトン変成エポキシ樹脂を基材樹脂100重量部に対して30～100重量部含んで半導体封止用エポキシ樹脂組成物を構成する。

## (産業上の利用分野)

本発明は応力低減を実現した半導体封止用エポキシ樹脂組成物に関する。

IC、LSIなどの半導体チップを初めとし、コンデ

ンサ、インダクタンスなどの電子部品の外装として高信頼性が必要な用途に対しては当初、ハーメチックシール・パッケージが用いられていたが、回路素子に対するパッシベーション技術の進歩と封止用樹脂の改良によって殆どの分野に亘って樹脂封止パッケージが使用されるようになった。

この理由は材料が安価であると共に電気的特性に優れ、また成形が容易で量産に適していることによる。

さて、樹脂封止を行う半導体素子はシリコン(Si)などの半導体基板上にイオン注入や熱処理などの半導体領域の形成技術、導体線路を形成するための薄膜形成技術と写真蝕刻技術(フォトリソグラフィ)などを用いて回路構成が行われているために他の回路素子に較べて封止樹脂の影響を極めて受け易い。

すなわち、半導体基板と封止樹脂との熱膨張係数の差による応力の発生、封止樹脂を通して浸透してくる湿気や封止樹脂に含まれる不純物イオンによる特性の劣化などがこれである。

問題がある。

また、樹脂パッケージ自体にクラックを生ずることもある。

これらのことから半導体素子に加わる応力を軽減することが必要である。

ここで、封止樹脂に発生する応力( $\sigma$ )は、

$$\sigma = K \cdot \alpha \cdot E \cdot T_g \quad \dots (1)$$

但し、

$K$  ... 比例定数

$\alpha$  ... 封止樹脂の熱膨張係数

$E$  ... 封止樹脂の弾性率

$T_g$  ... 封止樹脂のガラス転移温度

の式で近似させることができる。

ここで、 $T_g$ を下げると応力( $\sigma$ )は減るものの、架橋密度が減少するために耐湿性、耐熱性や機械的性質が低下して好ましくない。

そこで、熱膨張係数( $\alpha$ )と弾性率( $E$ )の改良による低応力化が研究されているが、この方法と問題点は次のようである。

熱膨張係数の減少方法：

(従来の技術)

半導体素子はこれを構成する単位素子の小形化と配線パターンの微少化によって集積化が進み、ICよりLSIへ、またLSIよりもVLSIへと実用化が進んでおり、配線パターンの最小幅は $1\mu m$ 程度にまで微少化している。

ここで、大部分の半導体素子はSi基板を用いて作られており、一方、樹脂封止を行う基材樹脂は成形性、耐湿性、絶縁性などの点から多くの場合エポキシ樹脂が使用されているが、熱膨張係数はSi基板が $2.8 \times 10^{-6}/K$ であるのに対し、エポキシ樹脂は $1.8 \times 10^{-5}/K$ と異なっている。

さて、LSI、VLSIなどの半導体集積回路は使用に際し、ジュール熱による数 $10^\circ C$ の発熱を伴うために、使用に当たっては室温との間に温度サイクルが繰り返えられる結果となり、熱膨張係数の相違に原因して発生する応力によって導体配線の変形や切断が起こり、また素子上に形成されている珪酸ガラス(略称PSG)からなるパッシベーション膜にクラックを生じて耐湿性を低下させるなどの

無機質充填材を添加すると樹脂の熱膨張係数を下げることができる。

然し、無機質充填材を多量に添加すると、熱膨張係数は低下するものの、弾性率( $E$ )も大きくなるので結局のところ応力( $\sigma$ )は殆ど変化しない。

また、添加量が多すぎると樹脂の溶融粘度が上昇して、ボンディングワイヤの変形・断線や樹脂が金型内の隅々まで届かない未充填部を生ずるなど成形する際の作業性が著しく低下すると云う問題がある。

弾性率減少方法：

可撓性付与剤を添加すると弾性率( $E$ )を低下させることができる。

然し、可撓性付与剤の種類によってはガラス転移温度が低下して耐湿性、耐熱性、機械的特性および高温における電気的特性が低下すると云う問題がある。

ここで、ガラス転移温度を低下させずに弾性率( $E$ )を低下できる可撓性付与剤としてシリコー

ン系が知られている。

然し、シリコン系可撓性付与剤を添加すると成形体が捺印用のインクを弾き易くなり捺印不良を生じ易い。

これらのことから、従来技術では他の特性を劣化させることなく応力( $\sigma$ )を減少させることは極めて困難であった。

#### (発明が解決しようとする問題点)

半導体封止用樹脂としてエポキシ樹脂が基材樹脂として使用されており、これを用いて樹脂封止した場合に、発生する応力( $\sigma$ )を減少する方法として熱膨張係数( $\alpha$ )と弾性率( $E$ )とを減少させることが行われているが充分な値にまで低減できないことが問題である。

#### (問題点を解決するための手段)

上記の問題はノボラック型エポキシ樹脂を基材樹脂とし、これに可撓性付与剤、硬化剤、硬化促進剤、カップリング剤および無機質充填剤を必須

なお、カプロラクトン変成エポキシ樹脂の配合量としては基材樹脂であるノボラック型エポキシ樹脂の100重量部に対し、30~100重量部がよく、30重量部未満では弾性率の減少には効果がなく、また100重量部を越えると弾性率は減少するものの、電気的特性と耐熱性が低下するために好ましくない。

以下、封止用エポキシ樹脂組成物を構成する各成分について注意事項を記すと次のようになる。

エポキシ樹脂(基材樹脂)：

エポキシ樹脂はノボラック型エポキシ樹脂であれば特に制限はないが、耐湿性、耐熱性および機械的強度の点からクレゾールノボラック型のもので、なるべく高純度のもの、使用が望ましい。

無機質充填材：

熱膨張係数を下げまた熱伝導性を向上するために無機質充填材の使用は必須であり、溶融シリカ、結晶シリカ、アルミナ、炭酸カルシウムなどの粉末が使用されるが、熱膨張係数を低減するためには溶融シリカ粉末の使用が好ましい。

成分として構成するエポキシ樹脂組成物において、可撓性付与剤としてカプロラクトン変成エポキシ樹脂を基材樹脂100重量部に対して30~100重量部含んで半導体封止用エポキシ樹脂組成物を構成することにより解決することができる。

#### (作用)

本発明はカプロラクトン変成エポキシ樹脂を可撓性付与剤として使用することにより弾性率を減らし、これにより応力を減少させるものである。

すなわち、カプロラクトンは炭化水素が鎖状に配列した構造をとっており、この構造からも優れた可撓性を示すことが予測される。

本発明に係るカプロラクトン変成エポキシ樹脂はエポキシ樹脂に $\epsilon$ -カプロラクトンを付加反応させたもので、具体的な商品としては、ブラクセルC401、ブラクセルC402、ブラクセルC701(何れもダイセル社製)を挙げることができる。

本発明はこれら商品を1種または2種以上を混ぜて可撓性付与剤として使用するものである。

また、無機質充填材の添加量は組成物全体の50~85重量%の範囲が好ましい。

この理由は添加量が50重量%より少ないと熱伝導性や機械的特性が低下するだけでなく、バリの形成など作業性の低下を生ずるからである。

また85重量%より多いと流れ性の低下からボンディングワイヤの変形や断線を生じ易い。

硬化剤：

フェノール系樹脂が使用される。

ここで、フェノール系硬化剤としてはフェノールノボラック、クレゾールノボラックなどに代表されるノボラック型フェノール樹脂、ビスフェノールAなどが挙げられるが、耐湿性の面からノボラック型フェノール樹脂が好ましい。

次に、硬化剤の添加量としては耐湿性、耐熱性、機械的特性などの面からエポキシ樹脂100重量部に対し25~75重量部が好ましい。

硬化促進剤：

硬化促進剤としては2-メチルイミダゾールなどのイミダゾール系、トリフェニルホスフィンなど

のホスフィン系、ジアザビシクロウンデセン(DBU)のフェノール塩などのDBU系などが用いられるがエポキシ樹脂100重量部に対し0.5～5重量部の使用が好ましい。

カップリング剤：

樹脂の耐湿性を向上させるために必要であり、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のシラン系カップリング剤、或いはテトラオクチルビス(ホスファイト)チタネート等のチタン系カップリング剤を添加することが好ましい。

カップリング剤の添加量は無機質充填材の種類、量、比表面積およびカップリング剤の最小被覆面積にもよるが、0.1～15重量部が好ましい。

離型剤：

カルナバワックス、ステアリン酸およびその金属塩、モンタンワックスなどが使用される。

難燃剤：

臭素化エポキシ樹脂や三酸化アンチモンなどが使用される。

顔料：

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(エポキシ当量200、軟化点70℃、品名エビクロンN-665 大日本インキ化学工業製) … 100重量部

硬化剤：

フェノールノボラック(水酸基当量103、軟化点81℃ 品名FD-2131 大日本インキ化学工業製) … 55重量部

硬化促進剤：

トリフェニルホスフィン(品名PP-360、ケイアイ化成製) … 1.5重量部

カップリング剤：

3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(品名S-510 チッソ製) … 4.5重量部

離型剤：

(品名ヘキストワックスE ヘキストジャパン製) … 2重量部

難燃剤：

臭素化エポキシ樹脂 … 10重量部

難燃助剤：

三酸化アンチモン … 5重量部

カーボンブラックなどが使用されている。

エポキシ樹脂組成物はこれらの成分をロール、ニーダ、エクストルーダなどを用いて混和することにより作られる。

(実施例)

使用した材料は次のようであり、可撓性付与剤は次のように種類と基材樹脂100重量部に対する添加量のみを変え、他は同じとして5種類の樹脂組成物(実施例№1～3と比較例№4～5)を調製した。

可撓性付与材：

カプロラクトン変成エポキシ樹脂(品名ブラセルG401 ダイセル製) 実施例№1 … 40部

実施例№2 … 60部

実施例№3 … 80部

シリコン樹脂(SH6018 東レシリコン製)

比較例№5 … 15部

注) 比較例№4は可撓性付与剤を加えない。

エポキシ樹脂(基材樹脂)：

顔料：

カーボンブラック … 1.5重量部

充填材：

溶融シリカ粉末(品名VL-002 龍森製)

… 720重量%

である。

これらの材料を加圧双腕ニーダで混練して得た組成物を8メッシュパスの粉末とし、次に2 $\text{cm}^2$ で加圧して直径が35mmのクプレットを作り、このクプレットを温度175℃、圧力60 $\text{kg}/\text{cm}^2$ 、時間2.5分の条件でトランスファ成形し、次に温度175℃で8時間アフタキュアして試験片を形成した。

そして曲げ弾性率、吸水率、収縮応力、クラックおよび捺印性を測定した。

ここで、曲げ弾性率はJIS K6911により、

吸水率はプレッシャクッカーテスト(121℃、2atm、100%RH、168h)による試験片の重量増加により、

収縮応力は特願昭60-250258で示される収縮応

表

力測定法により、

クラックは5×6mmの半導体チップをモールドした16ピンのSIPを用い、熱衝撃試験(150℃で2分、-196℃で5分を500サイクル)後のパッケージクラックを、

捺印性はインクの捺きの有無を顕微鏡で調べた。

添付の表は№1～5のそれぞれ40個の試料についての試験結果を示すものである。

すなわち、実施例の№1～№3は可撓性付与剤としてカプロラクトン変成エポキシ樹脂を基材樹脂100重量部に対し40重量部～80重量部加えたもの、また比較例の№4は可撓性付与剤を加えないもの、また№5はシリコーン樹脂を加えたものであるが、本発明に係るカプロラクトン変成エポキシ樹脂を加えたものはこの範囲では総ての特性が良く、曲げ弾性率と収縮応力の値は添加量と共に向上している。

然し、100重量部を越えると先に記したように電気的特性と耐熱性が低下し、一方、30重量部以下では添加効果が現れない。

また、シリコーン樹脂を加えた比較例の№5は捺印性が劣り、また40個中に2個のクラックの発生が認められた。

また、可撓性付与剤を加えてない№4は捺印性と表面汚染を除く総ての特性について劣っており、クラックも40個中に15個発生した。

#### (発明の効果)

以上記したように半導体封止用エポキシ樹脂組成物において、可撓性付与剤としてカプロラクトン変成エポキシ樹脂を基材樹脂100重量部に対し30～100重量部を加えることにより曲げ弾性率、吸水率、収縮応力、捺印性や耐熱性、耐湿性などに優れ、クラック発生のない封止樹脂を提供することができる。

評価特性	実施例			比較例	
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
曲げ弾性率 (kgf/mm <sup>2</sup> )	1380	1280	1080	1420	1250
吸水率%	0.8	0.8	0.8	1.0	0.8
収縮応力 (kgf/mm <sup>2</sup> )	3.6	2.2	2.0	3.7	3.0
捺印性	○	○	○	○	×
表面汚染	○	○	○	○	○
クラック	0	0	0	15	2

代理人 弁理士 井 裕 貞一

第1頁の続き

⑤Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

C 08 L 63/02

N J W

8416-4 J

C 09 K 3/10

L-7215-4 H

H 01 L 23/30

R-6412-5 F

⑦発 明 者 狼 渡 紀 男 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社  
内